

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

22.06.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 6月25日

RECEIVED 1111 AUG. 2000

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第180422号

WIPO

PCT

出願人

Applicant(s):

王子製紙株式会社
三洋化成工業株式会社

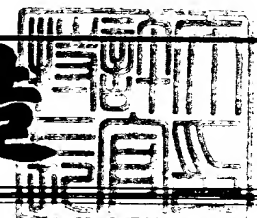
09/926709

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3058442

【書類名】 特許願

【整理番号】 11062520

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D21C 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県阿南市豊益町吉田1番地 王子製紙株式会社富岡工場内

【氏名】 矢野 研一郎

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

【氏名】 前田 広景

【特許出願人】

【識別番号】 000122298

【氏名又は名称】 王子製紙株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002288

【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100092749

【弁理士】

【氏名又は名称】 中西 得二

【電話番号】 06-6910-6786

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012885

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

特平 11-180422

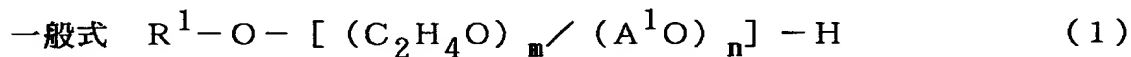
【物件名】	要約書 1
【プルーフの要否】	要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リグノセルロース物質の蒸解助剤およびパルプ製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示されるノニオン性界面活性剤 (A) を含有することを特徴とするリグノセルロース物質の蒸解助剤。



ただし、 R^1 は下記一般式 (2) で示される炭素数 4～24 の分岐アルキル基； m は 4～20 の付加モル数； A^1 は炭素数 3 または 4 のアルキレン基； n は 0 または 1～15 の付加モル数を示す。[] 内の付加形式はランダム状および／またはブロック状である。

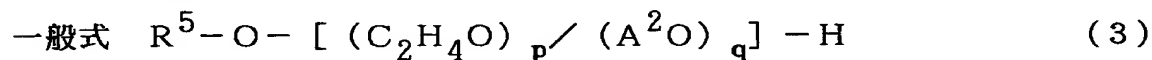
【数 1】



ただし、 R^2 、 R^3 は炭素数 1～17 の直鎖または分岐のアルキル基； R^4 は炭素数 1 または 2 のアルキレン基を示す。

【請求項 2】 脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物を含有するリグノセルロース物質の蒸解助剤において、

下記一般式 (3) で表される化合物の 1 種または 2 種以上の混合物からなり、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比が下記関係式 (4) を満たすノニオン性界面活性剤 (B) を含有することを特徴とするリグノセルロース物質の蒸解助剤。



ただし、 R^5 は炭素数 4～24 の直鎖、分岐または環状のアルキル基またはアルケニル基； p は 4～20 の付加モル数； A^2 は炭素数 3 または 4 のアルキレン基； q は 0 または 1～15 の付加モル数を示す。[] 内の付加形式はランダム状および／またはブロック状である。

関係式

$$M_w / M_n \leq -0.183 \times K^{-0.930} \times \ln X + 1.327 \times K^{-0.065} \quad (4)$$

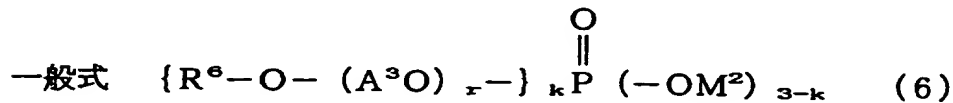
ただし、 $\ln X$ は X の自然対数； X は脂肪族アルコール1モル当たりのアルキレンオキシドの平均付加モル数； K は一般式(3)の R^5 の炭素数を示す。

【請求項3】 ノニオン性界面活性剤(A)またはノニオン性界面活性剤(B)のHLBが6～18であることを特徴とする請求項1または2記載のリグノセルロース物質の蒸解助剤。

【請求項4】 下記一般式(5)で表されるアニオン性界面活性剤(C)または／および下記一般式(6)で表されるアニオン性界面活性剤(D)を含有することを特徴とするリグノセルロース物質の蒸解助剤。



【数2】

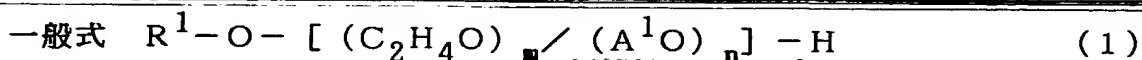


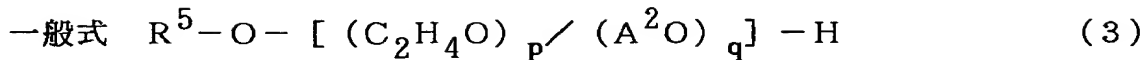
ただし、 R^6 は炭素数4～24の直鎖、分岐または環状のアルキル基またはアルケニル基； A^3 は炭素数3または4のアルキレン基； r は0または1～15の付加モル数； k は1または2の整数； M^1 および M^2 は一価の陽イオンを示す。

【請求項5】 イ、ノニオン性界面活性剤(A)または／およびノニオン性界面活性剤(B)と、

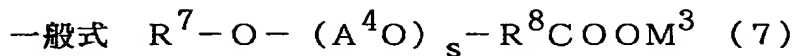
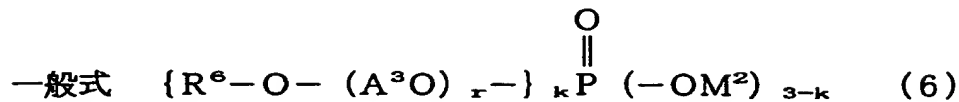
ロ、アニオン性界面活性剤(C)、アニオン性界面活性剤(D)およびアニオン性界面活性剤(E)から選ばれる1種以上のアニオン性界面活性剤を100/0、1～100/30の比率で配合した組成物を含有することを特徴とするリグノセルロース物質の蒸解助剤。

ただし、ノニオン性界面活性剤(A)は下記一般式(1)で表される。ノニオン性界面活性剤(B)は、下記一般式(3)で表される化合物の1種または2種以上の混合物からなると共に、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比が下記関係式(4)を満たすものである。アニオン性界面活性剤(C)は下記一般式(5)で表され、アニオン性界面活性剤(D)は下記一般式(6)で表され、アニオン性界面活性剤(E)は下記一般式(7)で表される。





【数 3】



ただし、 R^1 は下記一般式(2)で示される炭素数4～24の分岐アルキル基； R^5 および R^6 は炭素数4～24の直鎖、分岐または環状のアルキル基またはアルケニル基； R^7 は炭素数4～24の直鎖または分岐のアルキル基、アルケニル基またはヒドロキシアルキル基； R^8 は炭素数1～6のアルキレン基； m および p は4～20の付加モル数； A^1 、 A^2 、 A^3 および A^4 は炭素数3または4のアルキレン基； n 、 q 、 r および s は0または1～15の付加モル数； k は1または2の整数； M^1 、 M^2 および M^3 は一価の陽イオンを示す。[]内の付加形式はランダム状および／またはブロック状である。

【数 4】



ただし、 R^2 、 R^3 は炭素数1～17の直鎖または分岐のアルキル基； R^4 は炭素数1または2のアルキレン基を示す。

関係式

$$Mw/Mn \leq -0.183 \times K^{-0.930} \times \ln X + 1.327 \times K^{-0.065} \quad (4)$$

ただし、 $\ln X$ は X の自然対数； X は脂肪族アルコール1モル当たりのアルキレンオキシドの平均付加モル数； K は一般式(3)の R^5 の炭素数を示す。

【請求項6】 リグノセルロース物質を、蒸解助剤の存在下で、アルカリ蒸解または亜硫酸塩蒸解して、パルプを製造する方法において、

蒸解助剤として、キノン系蒸解助剤および／またはポリサルファイドと、請求項1～5のいずれかに記載の蒸解助剤を併用することを特徴とするパルプ製造方

法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リグノセルロース物質のアルカリ蒸解または亜硫酸塩蒸解用の蒸解助剤及びパルプ製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

木材や非木材（草本類等）のリグノセルロース物質のアルカリ蒸解または亜硫酸塩蒸解によって、パルプを製造するに際し、原木原単位やエネルギー原単位を低下させて、良質な製品を経済的に生産するために、少量のヒドロキシアントラセン誘導体を添加して、蒸解を行う方法が広く知られている（特開昭53-74101号公報等）。また、キノン系蒸解助剤の効率をさらに高めるために、水溶性ジヒドロキシアントラセン化合物と浸透促進剤を添加して、蒸解するパルプの製造方法も知られている（特公平1-20276号公報）。さらに、蒸解工程用の脱樹脂剤として、アルキルポリオキシアルキレンエーテルカルボン酸塩を蒸解工程に使用することも知られている（特公昭53-28522号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従来のキノン系蒸解助剤を使用する方法では、キノンのパルプへの浸透を高めることが課題であった。例えば、特公平1-20276号公報に示すような浸透剤を添加しても、パルプ収率、蒸解速度およびパルプ品質の向上には不十分であった。また、特開昭53-28522号公報に示すような界面活性剤の蒸解工程での使用は、脱樹脂には効果があるものの、パルプ化収率の向上、蒸解速度の向上およびパルプ品質の向上には十分な効果が得られていなかった。

【0004】

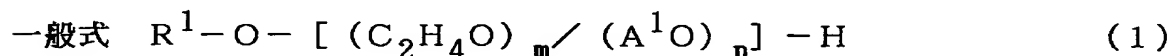
【課題を解決するための手段】

本発明者等は、リグノセルロース物質の蒸解工程において、パルプ収率、蒸解速度およびパルプ品質の向上を図る目的で、鋭意研究を重ねた結果、特定の化合

物を蒸解助剤として使用することにより、蒸解後のパルプ収率の向上、蒸解後のカップー価の低下、蒸解速度の向上、蒸解時の蒸気エネルギーの低減、蒸解液の硫化度の低減および蒸解液の活性アルカリの低減を達成でき、さらに、比引裂強度、裂断長および比破裂強度を向上できて、パルプ品質の向上ができることを見出した。

【0005】

すなわち、本発明のリグノセルロース物質の蒸解助剤の第1の特徴とするところは、下記一般式(1)で示されるノニオン性界面活性剤(A)を含有する点にある。



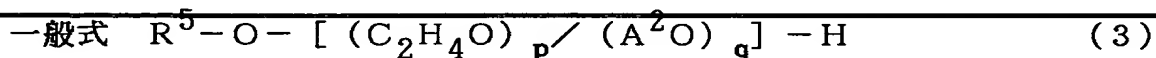
ただし、 R^1 は下記一般式(2)で示される炭素数4～24の分岐アルキル基； m は4～20の付加モル数； A^1 は炭素数3または4のアルキレン基； n は0または1～15の付加モル数を示す。[]内の付加形式はランダム状および／またはブロック状である。

【数5】



ただし、 R^2 、 R^3 は炭素数1～17の直鎖または分岐のアルキル基； R^4 は炭素数1または2のアルキレン基を示す。

また、本発明のリグノセルロース物質の蒸解助剤の第2の特徴とするところは、脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物を含有するリグノセルロース物質の蒸解助剤において、下記一般式(3)で表される化合物の1種または2種以上の混合物からなり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比が下記関係式(4)を満たすノニオン性界面活性剤(B)を含有する点にある。



ただし、 R^5 は炭素数4～24の直鎖、分岐または環状のアルキル基またはアルケニル基； p は4～20の付加モル数； A^2 は炭素数3または4のアルキレン基； q は0または1～15の付加モル数を示す。[]内の付加形式はランダム

状および／またはブロック状である。

関係式

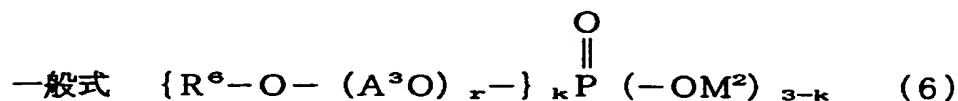
$$Mw/Mn \leq -0.183 \times K^{-0.930} \times \ln X + 1.327 \times K^{-0.065} \quad (4)$$

ただし、 $\ln X$ は X の自然対数； X は脂肪族アルコール1モル当たりのアルキレンオキサイドの平均付加モル数； K は一般式(3)の R^5 の炭素数を示す。

さらに、本発明のリグノセルロース物質の蒸解助剤の第3の特徴とするところは、下記一般式(5)で表されるアニオン性界面活性剤(C)または／および下記一般式(6)で表されるアニオン性界面活性剤(D)を含有する点にある。



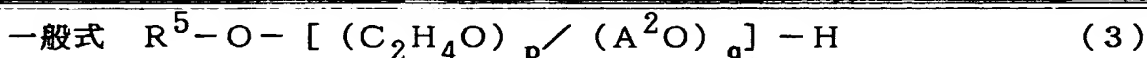
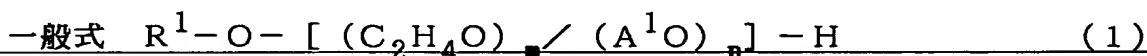
【数6】



ただし、 R^6 は炭素数4～24の直鎖、分岐または環状のアルキル基またはアルケニル基； A^3 は炭素数3または4のアルキレン基； r は0または1～15の付加モル数； k は1または2の整数； M^1 および M^2 は一価の陽イオンを示す。

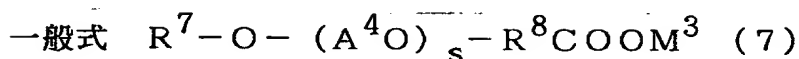
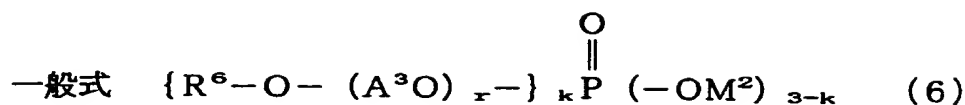
また、本発明のリグノセルロース物質の蒸解助剤の第4の特徴とするところは、イ、ノニオン性界面活性剤(A)または／およびノニオン性界面活性剤(B)と、ロ、アニオン性界面活性剤(C)、アニオン性界面活性剤(D)およびアニオン性界面活性剤(E)から選ばれる1種以上のアニオン性界面活性剤を100／0.1～100／30の比率で配合した組成物を含有する点にある。

ただし、ノニオン性界面活性剤(A)は下記一般式(1)で表される。ノニオン性界面活性剤(B)は、下記一般式(3)で表される化合物の1種または2種以上の混合物からなると共に、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比が下記関係式(4)を満たすものである。アニオン性界面活性剤(C)は下記一般式(5)で表され、アニオン性界面活性剤(D)は下記一般式(6)で表され、アニオン性界面活性剤(E)は下記一般式(7)で表される。



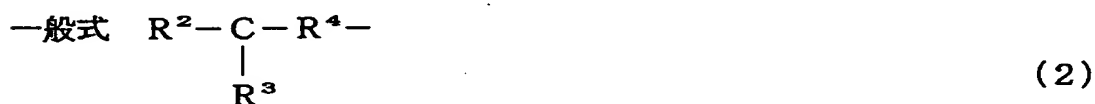


【数 7】



ただし、 R^1 は下記一般式(2)で示される炭素数4～24の分岐アルキル基； R^5 および R^6 は炭素数4～24の直鎖、分岐または環状のアルキル基またはアルケニル基； R^7 は炭素数4～24の直鎖または分岐のアルキル基、アルケニル基またはヒドロキシアルキル基； R^8 は炭素数1～6のアルキレン基； m および p は4～20の付加モル数； A^1 、 A^2 、 A^3 および A^4 は炭素数3または4のアルキレン基； n 、 q 、 r および s は0または1～15の付加モル数； k は1または2の整数； M^1 、 M^2 および M^3 は一価の陽イオンを示す。[]内の付加形式はランダム状および／またはブロック状である。

【数 8】



ただし、 R^2 、 R^3 は炭素数1～17の直鎖または分岐のアルキル基； R^4 は炭素数1または2のアルキレン基を示す。

関係式

$$Mw/Mn \leq -0.183 \times K^{-0.930} \times \ln X + 1.327 \times K^{-0.065} \quad (4)$$

ただし、 $\ln X$ は X の自然対数； X は脂肪族アルコール1モル当たりのアルキレンオキシサドの平均付加モル数； K は一般式(3)の R^5 の炭素数を示す。

さらに、本発明のパルプの製造方法の特徴とするところは、リグノセルロース物質を、蒸解助剤の存在下で、アルカリ蒸解または亜硫酸塩蒸解して、パルプを製造する方法において、蒸解助剤として、キノン系蒸解助剤および／またはポリサルファイドと、本発明の上記蒸解助剤を併用する点にある。

【0006】

まず、一般式(1)で表されるノニオン性界面活性剤(A)について説明すると、 R^1 は、一般式(2)で示される分岐アルキル基であり、その炭素数は、通常、4~24、好ましくは6~20、特に好ましくは8~14である。炭素数が4未満であるか、または、24を越えると、界面活性が低下して、十分な浸透効果が得られない。尚、 R^1 が、上記のように、分岐アルキル基であれば、浸透効果の面で好ましい。

【0007】

一般式(2)で示されるアルキル基の具体例としては、イソブチル、イソペンチル、イソヘキシル、イソヘプチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、イソノニル、イソデシル、プロピレンのトリマーから合成される分岐ノニル、イソウンデシル、イソドデシル、プロピレンのテトラマーから合成される分岐ドデシル、イソトリデシル、イソテトラデシル、イソペンタデシル、イソヘキサデシル、イソヘプタデシル、イソオクタデシル、イソエイコシル、オキシ法によって合成される炭素数4~24の分岐アルキル基等が挙げられ、特に好ましいものは、2-エチルヘキシル、イソノニル、イソデシル、プロピレンのトリマーから合成される分岐ノニル、イソデシル、イソウンデシル、イソドデシル、プロピレンのテトラマーから合成される分岐ドデシル、イソトリデシル基である。

【0008】

一般式(1)の m は付加モル数を示し、通常、4~20、好ましくは5~18、特に好ましくは6~16の整数である。 m が4未満であると、浸透効果が低下する。又、 m が20を越えると、浸透効果が低下すると共に、泡立を抑制することが困難となる。

【0009】

一般式(1)の A^1 は、炭素数3または4のアルキレン基である。 A^1 が3未満であると、浸透性が低下すると共に、泡立ちを抑制する作用が少なくなり、洗浄機における黒液の濾水性の向上が望めなくなる。 A^1 が4を越えると、上記同様に、浸透性が低下すると共に、蒸解助剤のパルプへの吸着量が多くなり、パルプ表面物性が変化する。

また、一般式(1)の A^1O は、炭素数3~4のアルキレンオキサイドの付加

により形成されるオキシアルキレン基である。上記アルキレンオキサイドとしては、プロピレンオキサイド、1, 2-または2, 3-ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン等および2種類以上の炭素数3~4のアルキレンオキサイドの併用が挙げられ、好ましくは、プロピレンオキサイドである。

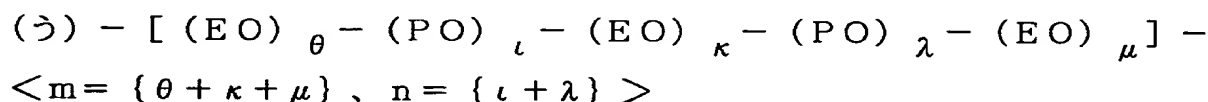
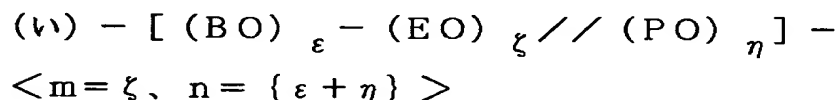
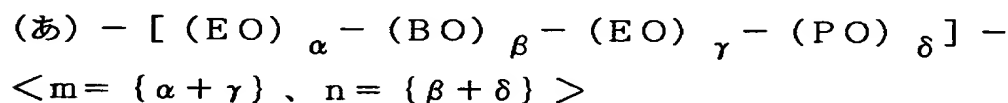
【0010】

一般式(1)のnは付加モル数で、通常、0または1~15、好ましくは0または1~10、特に好ましくは0または1~7の整数である。nが15を越えると、浸透効果が低下すると共に、蒸解助剤のパルプへの吸着量も多くなり、パルプ表面物性が変化する。

【0011】

一般式(1)の[]内の付加形式は、ランダム状若しくはブロック状、またはこれらの混在したものとされる。なお、付加順序は問わない。

[]内の具体例としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドを(あ)~(う)に示す順序で付加したものが挙げられる。なお、EOはエチレンオキサイド残基、POはプロピレンオキサイド残基、BOはブチレンオキサイド残基を、それぞれ、示し、()の横の添字は付加モル数を示し、//はランダム状に付加していることを示し、-はブロック状に付加していることを示し、< >内は各化合物のmおよびnと、 $\alpha \sim \lambda$ との関係を示している。



【0012】

次に、一般式(3)で表されるノニオン性界面活性剤(B)について説明すると、 R^5 は直鎖、分岐または環状のアルキル基またはアルケニル基であり、その炭素数は、通常、4~20、好ましくは6~20、特に好ましくは8~14であ

る。炭素数が4未満であるか、または、24を越えると、十分な浸透効果が得られないため、蒸解助剤として好ましくない。

【0013】

R^5 の具体例としては、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ノナデシル基等の直鎖アルキル基；一般式(2)のアルキル基の具体例に示した分岐アルキル基；シクロヘキシル、エチルシクロヘキシル、プロピルシクロヘキシル、オクチルシクロヘキシル、ノニルシクロヘキシル、アダマンチル基等の環状のアルキル基；アリル、ブテニル、ヘキセニル、オクテニル、ドデセニル、トリデセニル、ペンタデセニル、オレイル、ガドレイル、リノレイル基等の直鎖のアルケニル基若しくはアルカジエニル基；2-メチル-2-プロペニル、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエニル、2-エチル-1-ヘキセニル、2-エチル-3-ヘキセニル、2,6-ジメチル-7-オクテニル、2,5,8-トリメチル-3,7-ノナジエニル、2,15-ジメチル-9,10-ヘキサデカジエニル基等の分岐のアルケニル基若しくはアルカジエニル基；4-メチル-1-シクロペンテン、6-エチル-1,3-シクロヘキサジエン、3,5-ジエチル-1-シクロペンテン、3-(1-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、1-(2-プロペニル)-シクロヘキサン基等の環状のアルケニル基が挙げられる。これらの内、炭素数6~20の直鎖または分岐のアルキル基またはアルケニル基が好ましい。

【0014】

一般式(3)のpは付加モル数を示し、通常、4~20、好ましくは5~18、特に好ましくは6~16の整数である。pが4未満であると、浸透効果が低下する。また、pが20を越えると、浸透効果が低下すると共に、泡立ちが多くなる。

【0015】

一般式(3)の A^2 は、炭素数3または4のアルキレン基である。 A^2 が3未満であると、浸透性が低下する。また、泡立ちを抑制する作用が少なくなり、洗浄機における黒液の濾水性の向上が望めなくなる。一方、 A^2 が4を越えると、上

記同様に、浸透性が低下する。また、蒸解助剤のパルプへの吸着量が多くなり、パルプ表面物性が変化する。 A^2O の具体例としては、一般式(1)の A^1O に示したものが挙げられ、好ましくは、プロピレンオキサイド残基である。

【0016】

一般式(3)の q は付加モル数を示し、通常、0または1~15、好ましくは0または1~10、特に好ましくは0または1~7の整数である。 q が15を越えたものは、浸透効果が低下するため、蒸解助剤として好ましくない。

【0017】

一般式(3)の $[]$ は、エチレンオキサイドおよび/または炭素数3~4のアルキレンオキサイドが重合したものであることを示す。 $[]$ 内の付加形式、具体例は、一般式(1)で説明したものと同様である。なお、上記の場合における、 m および n と、 $\alpha \sim \lambda$ との関係式において、 m は p に、 n は q に置き換えられる。

【0018】

また、本発明のノニオン性界面活性剤(B)は関係式(4)を満たすものが好ましい。

関係式

$$Mw/Mn \leq -0.183 \times K^{-0.930} \times \ln X + 1.327 \times K^{-0.065} \quad (4)$$

重量平均分子量(Mw)は、 N_i 個の分子量 M_i の分子($i=1, 2, \dots$)からなる多分散系において、 $Mw = \sum (N_i \times M_i^2) \div \sum (N_i \times M_i)$ で表される。ただし、 \sum は合計を表す(以下、同じ)。また、数平均分子量(Mn)は、 N_i 個の分子量 M_i の分子($i=1, 2, \dots$)からなる多分散系において、 $Mn = \sum (N_i \times M_i) \div \sum N_i$ で表される。

重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比 Mw/Mn は、分子量分布の程度を表す。 Mw/Mn は1以上の数となり、特に、 $Mw/Mn=1$ のときには、単分散(単一分子量の化合物のみから構成されること)を意味する。

【0019】

$\ln X$ は X の自然対数、 X は脂肪族アルコール1モル当たりのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイドを含む)の平均付加モル数、 K は一般式(3)の R

⁵の炭素数を、それぞれ、示す。

ノニオン性界面活性剤 (B) の M_w/M_n が関係式 (4) を満たすと、良好な浸透効果が得られると共に、泡立ちの制御も容易となる。 M_w/M_n が小さいことは、分子量分布幅が狭く、浸透効果を示す主成分の割合が増えることを意味する。特に、 M_w/M_n が下記関係式 (a) を満たすものが好ましい。

関係式

$$M_w/M_n \leq -0.183 \times K^{-0.930} \times \ln X + 1.31 \times K^{-0.065} \quad (a)$$

なお、 $\ln X$ 、 X 、 K は関係式 (4) と同じものを示す。

【0020】

M_w/M_n が上式 (4) を満たすノニオン性界面活性剤 (B) の製造法としては、[1] 公知の一般的触媒 (リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸化物あるいはアミン化合物等の塩基性触媒) にくらべて、分子量分布を狭くできる触媒を使用し、脂肪族アルコールにアルキレンオキシドを付加する方法、[2] 公知の一般的触媒を用いて、脂肪族アルコールにアルキレンオキシドを1～3モル付加し、未反応アルコールを除去した後に、公知の一般的触媒を用いて、アルキレンオキシドを付加する方法等が挙げられる。好ましくは、[1] の製造方法である。

分子量分布を狭くできる触媒としては、焼成した酸化マグネシウム含有化合物 (特開平1-164437号公報参照)、焼成したハイドロタルク石 (特開平2-71841号公報参照)、過塩素酸塩類 (米国特許4, 112, 231号参照)、過ハロゲン酸 (塩)、硫酸 (塩)、硝酸 (塩) および二価若しくは三価の金属アルコラートから選ばれる触媒等が挙げられる。

【0021】

図1～図3は関係式 (4) または (a) を満たす範囲を示すもので、図中の斜線領域は関係式 (4) を満たす範囲、網線領域は関係式 (a) を満たす範囲を示している。なお、各図の横軸は関係式 (4) または (a) の X 、縦軸は M_w/M_n を、それぞれ、表している。また、図1は関係式 (4) または (a) の K が4の場合、図2は K が12の場合、図3は K が24の場合を、それぞれ、示している。さらに、公知の一般的触媒 (水酸化カリウム) を用いて、エチレンオキシド

ドを付加したときの結果を、上記各図の細い曲線で示している。

【0022】

本発明のノニオン性界面活性剤（A）またはノニオン性界面活性剤（B）のHLBは、好ましくは、6～18、特に好ましくは、10～16.5である。HLBが6～18であると、より高い浸透効果が得られる。

【0023】

ここで、HLBとは、有機性と無機性を示す数値（小田、寺村著「界面活性剤の合成と其応用」501頁、槇書店）を合計することにより計算されるHLB（Hydrophile-Lipophile Balance）である。

【0024】

次に、一般式（5）で表されるアニオン性界面活性剤（C）及び一般式（6）で表されるアニオン性界面活性剤（D）について説明すると、 R^6 は直鎖、分岐または環状のアルキル基またはアルケニル基であり、その炭素数は、通常、4～24、好ましくは6～20、特に好ましくは8～14である。炭素数が4未満であるか、または、24を越えると、浸透力が低下するため、蒸解助剤として好ましくない。 R^6 の具体例としては、一般式（3）の R^5 の具体例と同様のものが挙げられ、好ましくは、炭素数6～20の直鎖または分岐のアルキル基またはアルケニル基である。

【0025】

一般式（6）の A^3 は炭素数2～4のアルキレン基を表す。炭素数が2未満では、浸透性の向上が望めず、また、炭素数が4を越えると、蒸解助剤のパルプへの吸着量が増加するため、パルプ表面物性が変化する。 A^3 の具体例としては、エチレン基、プロピレン基、1,2-または2,3-ブチレン基、テトラメチレン基等が挙げられ、好ましくはプロピレン基である。

【0026】

一般式（6）の r は付加モル数で、通常、0または1～15、好ましくは0または1～10、特に好ましくは0または1～7の整数である。 r が15を越えると、浸透効果が低下するため、蒸解助剤として好ましくない。

【0027】

一般式(6)の k は、通常、1または2、好ましくは1の整数である。 k が0または3であると、アニオン性界面活性剤になり得ない。

【0028】

一般式(5)の M^1 および一般式(6)の M^2 は一価の陽イオンを表す。 M^1 および M^2 が二価以上の陽イオンであると、不溶化しやすくなり、浸透力が低下して、パルプ収率の向上が望めない。また、蒸解助剤のパルプへの吸着が起こりやすくなり、パルプの表面物性を変化させる。上記陽イオンとしては、例えば、水素イオン、ナトリウム、カリウムおよびリチウム等のアルカリ金属イオン；アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンが挙げられる。この内、有機アンモニウムイオンとしては、例えば、オクチルトリメチルアンモニウムイオン、2-エチルヘキシルトリメチルアンモニウムイオン、ジデシルジメチルアンモニウムイオン等の第4級アンモニウムイオン；さらにはメチルアミン（モノ、ジまたはトリアミン。以下同じ）、エチルアミン、プロピルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、ラウリルジメチルアミンおよびシクロヘキシルアミン等の1級、2級または3級アルキルアミンに水素イオンが結合して得られる陽イオン；エタノールアミン（モノ、ジまたはトリアミン。以下同じ）、プロパノールアミンおよびブタノールアミン等のアルカノールアミンに水素イオンが結合して得られる陽イオンが挙げられる。これらの内、特に好ましいものは、アルカリ金属イオンではナトリウムイオン、有機アンモニウムイオンでは2-エチルヘキシルトリメチルアンモニウムイオン、オクチルトリメチルアンモニウムイオン、トリエタノールアミンの陽イオンである。

一般式(6)において、 $k=1$ の場合、 M^2 は同種または異種の陽イオンを示す。

【0029】

次に、一般式(7)により表されるアニオン性界面活性剤(E)について説明すると、 R^7 は直鎖または分岐のアルキル基、アルケニル基またはヒドロキシアルキル基であり、その炭素数は、通常、4~24、好ましくは6~20、特に好ましくは8~14である。炭素数が4未満であるか、または、24を越えると、十分な浸透効果が得られず、蒸解助剤として好ましくない。 R^7 としては、モノ

ヒドロキシヘキシル基、モノヒドロキシオクチル基、モノヒドロキシデシル基、モノヒドロキシドデシル基、ジヒドロキシドデシル基等のヒドロキシアルキル基の他、一般式(3)の R^5 の具体例に示したアルキル基若しくはアルケニル基が挙げられる。

【0030】

一般式(7)の A^4 は炭素数2～4のアルキレン基を表す。炭素数が2未満では、浸透性の向上が望めず、また、炭素数が4を越えると、蒸解助剤のパルプへの吸着量が増加するため、パルプ表面物性が変化する。 A^4 の具体例としては、エチレン基、プロピレン基、1,2-または2,3-ブチレン基、テトラメチレン基等が挙げられる。これらの内、好ましいのはプロピレン基である。

【0031】

一般式(7)の s は付加モル数で、通常、0または1～15、好ましくは1～10、特に好ましくは0または1～7の整数である。 s が15を越えると、浸透効果が低下するため、蒸解助剤として好ましくない。

【0032】

一般式(7)の R^8 はアルキレン基で、その炭素数は、通常、1～6、好ましくは1～4、特に好ましくは1または2である。炭素数が1未満であると、化学的に不安定であり、炭素数が6を超えると、製造が容易でなくなる。

【0033】

一般式(7)の M^3 は一価の陽イオンを表す。陽イオンとしては、一般式(5)の M^1 と同様のものが挙げられ、これらの内、特に好ましいものは、アルカリ金属イオンでは、ナトリウムイオン、有機アンモニウムイオンでは、2-エチルヘキシルトリメチルアンモニウムイオン、オクチルトリメチルアンモニウムイオン、トリエタノールアミンの陽イオンである。

【0034】

本発明の蒸解助剤は下記組成物を含むことが好ましい。該組成物は、イ、ノニオン性界面活性剤(A)またはノニオン性界面活性剤(B)と、ロ、アニオン性界面活性剤(C)～(E)から選ばれる1種以上のアニオン性界面活性剤を配合したものである。界面活性剤(A)～(E)は、それぞれ、単独で

用いても、良好な効果が得られるが、これらを配合することによって、ノニオン性界面活性剤が有する高温下での不溶化（曇点の発生）による浸透力の低下という欠点と、アニオン性界面活性剤が有する使用量増加による泡立ちの増加による操業上の問題発生という欠点を相殺できる上、単独使用時よりも泡立ちの増加をほとんど伴わず、大きな浸透効果を発揮できる。

【0035】

ノニオン性界面活性剤（A）または／およびノニオン性界面活性剤（B）と、アニオン性界面活性剤（C）～（E）から選ばれる1種以上のアニオン性界面活性剤の配合比率は、通常、100/0.1～100/30、好ましくは100/0.3～100/20、特に好ましくは100/0.5～100/10である。配合比率が100/0.1～100/30の範囲で、特に浸透効果が高くなる。

【0036】

リグノセルロース物質を、蒸解助剤の存在下で、アルカリ蒸解または亜硫酸塩蒸解して、パルプを製造する方法において、蒸解助剤として、キノン系蒸解助剤および／またはポリサルファイドと、本願発明の蒸解助剤を併用することが好ましい。

【0037】

上記リグノセルロース物質としては、木材（針葉樹、広葉樹）または非木材（草本類）およびこれら由来のパルプが挙げられる。非木材の具体例としては、ケナフ、バガスまたはバンブーフ等がある。

【0038】

上記アルカリ蒸解方法としては、クラフト法、ソーダ法、炭酸ソーダ法、ポリサルファイド法等による蒸解方法が挙げられる。また、蒸解設備は連続式またはバッチ式のいずれでもよい。さらに、蒸解システムとして、従来の連続蒸解式以外に、修正クラフト蒸解（MCC）、アイソサーマル蒸解（ITC）またはLow-sulfid蒸解の方式等が挙げられる。

【0039】

上記亜硫酸塩蒸解方法としては、アルカリ性亜硫酸塩法、中性亜硫酸塩法、重亜硫酸塩法等による蒸解方法が挙げられる。

【0040】

上記キノン系蒸解助剤としては、ジヒドロキシアントラセン、アントラキノ、メチルアントラキノ、エチルアントラキノ、ジヒドロアントラキノ、テトラヒドロアントラキノ、ナフトキノ、メチルナフトキノ、フェナントレン等があり、特に好ましくはジヒドロキシアントラセン、アントラキノ、メチルアントラキノ、エチルアントラキノ、ジヒドロアントラキノ、テトラヒドロアントラキノが挙げられる。キノン系蒸解助剤の添加量は、絶乾相当のリグノセルロース物質に対して、通常、0.005～3、好ましくは0.01～1重量%である。添加量が0.005～3重量%であると、経済的でありながら、パルプ収率、蒸解速度を向上できる。

【0041】

上記ポリサルファイドとしては、リグノセルロース物質の蒸解液を酸化して得られるもの、苛性ソーダに単体イオウを添加したもの等が挙げられる。ポリサルファイトの添加量は、単体イオウ換算で、絶乾相当のリグノセルロース物質に対して、通常、0.1～2、好ましくは0.5～1.5重量%である。添加量が0.1～2重量%であると、経済的でありながら、パルプ収率、蒸解速度を向上できる。

【0042】

界面活性剤(A)～(E)の添加量は、絶乾相当のリグノセルロース物質に対して、通常、0.001～2%、好ましくは0.0015～1、特に好ましくは0.002～0.5重量%である。添加量が0.001～2重量%であると、経済的でありながら、パルプ収率、蒸解速度を向上できる。

キノン系蒸解助剤および/またはポリサルファイドと、界面活性剤(A)～(E)を併用する場合の配合比率は、通常、1/400～5000/1、好ましくは1/100～1667/1、特に好ましくは1/50～1250/1である。
~~配合比率が1/400～5000/1であると、パルプ収率および蒸解速度を同~~
 上できる。

【0043】

界面活性剤(A)～(E)は、公知の方法で、下記のようにして、製造できる

。例えば、ノニオン性界面活性剤（A）の場合には、脂肪族アルコールに、公知の触媒下で、アルキレンオキサイドを80～200℃で付加反応させることにより、製造できる。

また、ノニオン性界面活性剤（B）の場合には、上記のように、〔1〕分子量分布を狭くできる触媒を使用して、脂肪族アルコールにアルキレンオキサイドを付加する方法、〔2〕公知の一般的触媒を用いて、脂肪族アルコールにアルキレンオキサイドを1～3モル付加し、未反応アルコールを除去した後に、公知の一般的触媒を用いて、アルキレンオキサイドを付加する方法等により製造できる。

さらに、アニオン性界面活性剤（C）の場合には、パラフィンに SO_2 を反応させて製造する方法（具体的には、オキシスルホネーション法やオキシクロリネーション法）によって、スルホン酸化合物を製造した後、これを、アルカリ金属水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）、アンモニアおよび有機アミンから選ばれる1種以上の化合物で所定量中和することにより、得ることができる。また、 M^1 が第4級アンモニウムイオンであるアニオン性界面活性剤（C）の場合には、上記の中和後に、トリエチルメチルアンモニウムメチルカーボネートのメタノール溶液等の第4級アンモニウム炭酸塩メタノール溶液で、さらに、中和し、次に、メタノールを留去する事により、得ることができる。

また、アニオン性界面活性剤（D）の場合には、脂肪族アルコールにリン酸化合物（無水リン酸、ポリリン酸、オキシ塩化リン等）を反応させて、リン酸エステル化合物を製造した後、これを、アニオン性界面活性剤（C）の場合と同様の化合物で所定量中和することにより、得ることができる。

さらに、アニオン性界面活性剤（E）の場合には、ノニオン性界面活性剤（A）、ノニオン性界面活性剤（B）またはこれらの前駆体（脂肪族アルコール若しくはそのアルキレンオキサイド低モル付加物等）にモノクロルアルキルカルボン酸（モノクロル酢酸等）を反応させて、カルボン酸化合物を製造した後、これを、アニオン性界面活性剤（C）の場合と同様の化合物で所定量中和することにより、得ることができる。また、 R^7 がヒドロキシアルキル基である場合のアニオン性界面活性剤（E）は、アルケニルモノオールのアルキレンオキサイド付加物にモノクロルアルキルカルボン酸（モノクロル酢酸等）を反応させて、カルボン

酸化合物を製造し、次いで、ジボランを反応させて、ヒドロキシボウ素化させた後、アルカリ下 (NaOH 等) で過酸化水素水を反応させることにより、得ることができる。

【0044】

界面活性剤 (A) ~ (E) の具体例を以下に示す。ただし、下記の式中において、EO はエチレンオキサイド残基、PO はプロピレンオキサイド残基、BO はブチレンオキサイド残基、THF はテトラヒドロフラン残基を、それぞれ、示し、() の右横の添字は平均付加モル数 (いくつかの単一分子の混合物のモル平均から計算できる数値) を示し、// はランダム状に付加していることを示し、- はブロック状に付加していることを示す (以下、同じ)。また、{ } 内の $(M_w/M_n)_{det.}$ は実測値から算出した値、 $(M_w/M_n)_{cal.}$ は関係式 (4) の右辺から算出した値、HLB は有機性と無機性を示す数値から計算した値 (上記参照) を、それぞれ、示す。

A1 : イソデシル-O-(PO)₁-(EO)₁₀-H

{ $(M_w/M_n)_{det.} = 1.213$ 、

$(M_w/M_n)_{cal.} = 1.091$ 、HLB ; 14.5 }

A2 : イソドデシル-O-[(EO)₁₀// (PO)₁// (BO)_{0.5}] -H

A3 : イソオクタデシル-O-(EO)₄-(BO)₁-(EO)₅-H

A4 : 2-エチルヘキシル-O-(PO)₁-(EO)₈-(PO)₁-H

A5 : イソブチル-O-(PO)₁-[(EO)₁₂// (PO)₁] -H

A6 : イソデシル-O-[(EO)₁₈// (PO)₃] - (PO)₇-H

A7 : イソブチル-O-(EO)₇-(PO)₁-H

A8 : イソテトラエイコシル-O-(EO)₁₆// (PO)₅-H

A9 : イソエイコシル-O-(EO)₁₆// (BO)_{0.1}-H

A10 : 2-エチルヘキシル-O-[(EO)₁₀// (PO)₁] -H

{ $(M_w/M_n)_{det.} = 1.201$ 、

$(M_w/M_n)_{cal.} = 1.096$ 、HLB ; 14.5 }

A12 : イソデシル-O-(EO)₁₀-H

A13 : 2-エチルヘキシル-O-(EO)₁₂-H

A14 : 2, 4-ジメチルヘプチル-O-[(EO)₉/(PO)₂]-H

A15 : イソオクタデシル-(EO)₂₀-(THF)₁-H

A16 : イソテトラデシル-O-(EO)₂₀-(PO)₁₅-H

A17 : イソヘキシル-O-[(EO)₄/(PO)_{0.1}]-H

A18 : イソエイコシル-O-(EO)₂₀-(PO)₁₀-H

【0045】

B1 : n-オクチル-O-[(EO)₁₀/(PO)₁]-H

{ (Mw/Mn)_{det.} = 1.056、

(Mw/Mn)_{cal.} = 1.096、HLB ; 14.3 }

B2 : 2-エチルヘキシル-O-[(EO)₁₀/(PO)₁]-H

{ (Mw/Mn)_{det.} = 1.053、

(Mw/Mn)_{cal.} = 1.096、HLB ; 14.5 }

B3 : n-オクチル-O-[(EO)₁₀/(PO)₂]-H

{ (Mw/Mn)_{det.} = 1.043、

(Mw/Mn)_{cal.} = 1.093 }

B4 : n-トリデセニル-O-(EO)₁₅-(PO)₇-H

{ (Mw/Mn)_{det.} = 1.037、

(Mw/Mn)_{cal.} = 1.071 }

B5 : イソデシル-O-(PO)₃-(EO)₁₈-(PO)₄-H

{ (Mw/Mn)_{det.} = 1.039、

(Mw/Mn)_{cal.} = 1.073 }

B6 : n-オクタデセニル-O-(EO)₁₅-H

{ (Mw/Mn)_{det.} = 1.041、

(Mw/Mn)_{cal.} = 1.066、HLB ; 12.8 }

B7 : エチルシクロヘキシル-O-(EO)₁₂-H

{ (Mw/Mn)_{det.} = 1.039、

(Mw/Mn)_{cal.} = 1.093、HLB ; 15.9 }

B8 : n-ヘキシル-O-(EO)₈-H

{ (Mw/Mn)_{det.} = 1.041、

$$(M_w/M_n)_{cal.} = 1.109$$

B9 : エチルシクロヘキシル-O-(EO)₁₆-H

$$\{ (M_w/M_n)_{det.} = 1.036,$$

$$(M_w/M_n)_{cal.} = 1.086 \}$$

B10 : 2-エチルヘキシル-O-(EO)₁₀-H

$$\{ (M_w/M_n)_{det.} = 1.038,$$

$$(M_w/M_n)_{cal.} = 1.098 \}$$

$$(M_w/M_n = 1.038)$$

【0046】

C1 : テトラデシル-SO₃Na

C2 : n-デセニル-SO₃H · N(C₂H₅OH)₃

C3 : テトラデシル-SO₃Na

C4 : イソヘキシル-SO₃H · N(C₂H₅OH)₃

C5 : エイコシル-SO₃H · NH₂C₁₂H₂₅

【0047】

D1 : n-オクチル-O-PO₃H · N(CH₃)₃C₈H₁₇

D2 : オクチル-O-PO₃H · N(CH₃)₃C₈H₁₇

D3 : イソドデシル-O-PO₃(Na)₂

【0048】

E1 : ドデシル-O-(EO)₃-CH₂COONa

E2 : ヘキシル-O-C₃H₆COOK

E3 : 2-ヒドロキシドデシル-O-CH₂COONa

E4 : 2-エチルヘキシル-O-CH₂COO · N(CH)₃C₈H₁₇

E5 : n-ドデシル-O-(EO)₃-CH₂COONa

【0049】

AC1 : A1とC1を重量比で100/1の比率で配合したもの。

BE2 : B1とE3を重量比で100/20の比率で配合したもの。

AE3 : A1とE3を重量比で100/10の比率で配合したもの。

AD4 : A1とD1を重量比で100/0.1の比率で配合したもの。

AC5 : A10とC1を重量比で100/0.3の比率で配合したもの。

BC6 : B2とC1を重量比で100/0.5の比率で配合したもの。

【0050】

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、上記化合物A1、B2、B6、B7、C1、C2、D1、F1、F2およびF3を実施例に使用し、以下に示すX1～X7を比較例に使用した。

X1 : n-オクチル-[(EO)₁₀/(PO)₁]-H

{(Mw/Mn)_{det.} = 1.204、

(Mw/Mn)_{cal.} = 1.096、HLB ; 14.3}

未反応アルコール0.9重量%

X2 : 2, 4, 6-トリエチル-エイコシル-(EO)₂₀-H

{(Mw/Mn)_{det.} = 1.024、

(Mw/Mn)_{cal.} = 1.047、HLB ; 12.4}

未反応アルコール0.3重量%

X3 : イソプロピル-O-(PO)₁-(EO)₆-(PO)₁-H

{(Mw/Mn)_{det.} = 1.047、

(Mw/Mn)_{cal.} = 1.099、HLB ; 15.1}

未反応アルコール0.6重量%

X4 : イソオクタデシル-O-[(EO)₂₂/(PO)₁₆]-H

{(Mw/Mn)_{det.} = 1.022、

(Mw/Mn)_{cal.} = 1.054、HLB ; 10.2}

未反応アルコール0.3重量%

X5 : n-プロピル-SO₃Na

X6 : X1とX5を100/10の比率で配合したもの。

X7 : オクチルフェニル-O-(EO)₁₀-H

【0051】

以下の実施例1～67および比較例1～58で実施した蒸解後（試験用）パルプの調整法、蒸解後カップー価、蒸解収率、比引裂強度、裂断長、比破裂強度、

泡立ち（泡高）の測定方法、蒸解蒸気量およびスケール付着量の測定法を下記に示す。

<蒸解後（試験用）パルプの調整法>

蒸解が終了したパルプを布袋に入れて、水道水で十分に洗浄した後、フラットスクリーン（熊谷理機工業製）により未蒸解繊維を除去し、次に、ヌッチェにより吸引ろ過して、シート状にしたものを蒸解後パルプとした。さらに、「JIS P 8210」記載のPFIミルにより、「JIS P 8121」記載のカナダ標準濾水度で、450 mLに調製した後、「JIS P 8209」記載の方法で、手抄シート（これを紙質試験用パルプとした）を作成し、紙質試験に供した。

【0052】

<蒸解後カップー価の測定法>

蒸解後パルプのカップー価を、「JIS P 8211」記載の方法により、測定した。

【0053】

<蒸解収率の測定法>

蒸解前の絶乾重量と蒸解後パルプの絶乾重量を測定し、後者を前者で除した数を重量%で表記して、蒸解収率とした。

【0054】

<比引裂強度の測定法>

紙質試験用パルプを使用し、「JIS P 8116」記載の方法で、比引裂強度を測定した。

【0055】

<裂断長の測定法>

紙質試験用パルプを使用し、「JIS P 8113」記載の方法で、裂断長を測定した。

【0056】

<比破裂強度の測定法>

紙質試験用パルプを使用し、「JIS P 8112」記載の方法で、比破裂

強度を測定した。

【0057】

＜泡立ち（泡高）の測定方法＞

蒸解黒液からパルプを除去した黒液 10 mL を、100 mL の共栓付きメスシリンドーに入れて、栓をし、80℃に温調した後、鉛直方向に 30 cm の振幅で、1 秒間に 2 往復の速さで 20 回振とうし、振とう前の黒液上面から振とう後の泡上面までの高さを、泡立ち（泡高）として、測定した。

【0058】

＜蒸解蒸気量の測定法＞

蒸解用オートクレーブの加熱用熱媒として使用した蒸気量を、積算式流量計で測定した。

【0059】

＜スケール付着量の測定法＞

蒸解を終了したオートクレーブの内部を 5 回水洗し、循風乾燥機により、105℃で 2 時間乾燥した。その後、オートクレーブ内に 5% 塩酸 195 mL を入れて、24 時間浸漬し、その塩酸を 300 mL ナスフラスコに移し、ロータリーエバポレーターにより、700 mmHg で且つ 95℃の状態、10 mL まで濃縮させた後、重量既知の磁製るつぽに移して、ガスバーナー加熱により、蒸発乾固させた。乾固後の重量を測定し、空のるつぽの重量を差し引いて、スケールの付着量とした。

【0060】

＜実施例 1～17、比較例 1～12＞

広葉樹チップ 30 g を 200 mL オートクレーブに詰め、これに、試薬 NaOH および Na_2S から調製した活性アルカリ 15% で且つ硫化度 30% のクラフト蒸解液を液比 4 で加えた後、本発明の蒸解助剤（A1, B2, B6, B7, C1, C2, D1, AC1, BE2 および AE3）、比較の蒸解助剤（X1～7）

または／および 1, 4-ジヒドロ-9, 10-ジヒドロキシアントラセンを、下記の表 1 に示した添加量で添加して、160℃で 2 時間蒸解を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0061】

【表1】

試験 No	蒸解助剤		キノ ン 添 加 量 * *	蒸解後 カップ ^o 一価	蒸解 収率 %	比引裂 強度	裂断長 k m	比破裂 強度	泡立ち mm	ス ^o ー 付着量 mg
	助剤の 化合物	添加量 *								
実施例										
1	A 1	0.01	0	19.9	47.3	108	5.6	4.4	26	0.10
2	A 1	0.001	0	20.2	46.9	104	5.3	4.2	25	0.17
3	A 1	0.01	0.05	19.2	48.8	119	6.4	5.2	26	0.21
4	A 1	1.00	0	19.4	47.4	108	5.6	4.6	28	0.12
5	A 1	1.00	0.05	18.0	49.3	118	6.6	5.3	28	0.20
6	B 2	0.01	0	19.7	47.5	109	5.7	4.4	26	0.11
7	B 6	0.01	0	19.8	47.3	108	5.7	4.4	25	0.12
8	B 7	0.01	0	19.5	47.7	110	5.8	4.3	26	0.11
9	C 1	1.00	0	19.9	47.1	106	5.6	4.4	47	0.07
10	C 1	0.01	0	19.8	47.3	108	5.6	4.4	26	0.12
11	C 2	0.01	0	19.9	47.3	107	5.6	4.3	26	0.11
12	D 1	0.01	0	19.9	47.3	108	5.6	4.4	28	0.10
13	AC 1	0.01	0	19.2	47.7	109	5.7	4.6	26	0.10
14	AC 1	1.00	0	18.7	47.9	111	5.9	4.8	28	0.06
15	AC 1	0.01	0.05	18.0	49.1	119	6.5	5.3	26	0.19
16	BE 2	0.01	0	19.2	47.6	107	5.8	4.8	26	0.11
17	AE 3	0.01	0	19.3	47.7	109	5.8	4.7	26	0.12
比較例										
1	X 1	0.01	0	21.7	46.3	104	5.3	3.7	26	1.30
2	X 1	0.01	0.05	20.2	47.6	114	6.2	4.2	25	2.73
3	X 1	1.00	0	21.4	46.7	105	5.3	3.6	28	1.02
4	X 1	1.00	0.05	20.1	47.7	115	6.4	4.3	28	2.21
5	X 2	0.01	0	21.8	46.4	104	5.3	3.7	26	1.24
6	X 3	0.01	0	21.7	46.3	105	5.3	3.7	25	1.35
7	X 4	0.01	0	21.8	46.3	105	5.4	3.8	26	1.27
8	X 5	0.01	0	21.7	46.4	104	5.4	3.7	26	1.25
9	E 5	0.01	0	21.8	46.3	105	5.3	3.7	27	1.19
10	X 6	0.01	0	21.8	46.4	105	5.3	3.7	26	1.32
11	ブ ^o ランク	0	0	22.3	46.0	103	5.2	3.5	25	1.95
12	ブ ^o ランク	0	0.05	20.3	47.5	112	6.1	4.2	25	3.32

* チップ絶乾重量に対する重量%

** チップ絶乾重量に対する重量% (1, 4-ジヒドロ-9, 10-ジヒドロキシアントラセン使用)

【0062】

＜実施例18～34、比較例13～24＞

針葉樹チップ30gを200mLオートクレーブに詰め、これに、絶乾チップ
あたりNaOH19%に相当するソーダ蒸解液を液比5で加えた後、本発明の蒸
解助剤 (A1, B2, B6, B7, C1, C2, D1, AC1, BE2およびA

E3)、比較の蒸解助剤(X1~7)またはノおよび9, 10-ジヒドロキシアントラセンを、下記の表2に示す添加量で添加して、165℃で2時間蒸解を行った。評価結果を表2に示す。

【0063】

【表2】

試験 No	蒸解助剤		キノ ン 添加量 **	蒸解後 カハ ^o -価	蒸解 収率 %	比引裂 強度	裂断長 k m	比破裂 強度	泡立ち mm	スケール 付着量 mg
	助剤の 化合物	添加量 *								
実施例										
18	A1	0.01	0	37.4	48.2	174	7.7	7.0	35	0.15
19	A1	0.001	0	37.6	48.1	173	7.6	7.0	34	0.17
20	A1	0.01	0.05	35.7	50.1	177	9.2	7.5	35	0.26
21	A1	1.00	0	37.0	48.6	174	7.6	7.1	37	0.09
22	A1	1.00	0.05	35.1	50.1	178	9.3	7.5	37	0.21
23	B2	0.01	0	37.4	48.4	174	7.8	7.2	35	0.14
24	B6	0.01	0	37.4	48.2	175	7.8	7.2	35	0.13
25	B7	0.01	0	37.4	48.5	176	7.9	7.3	34	0.13
26	C1	1.00	0	37.0	48.6	174	7.7	7.1	55	0.08
27	C1	0.01	0	37.4	48.2	174	7.7	7.3	34	0.14
28	C2	0.01	0	37.4	48.2	174	7.7	7.2	34	0.15
29	D1	0.01	0	37.4	48.1	174	7.7	7.2	34	0.14
30	AC1	0.01	0	37.0	48.7	175	7.7	7.2	34	0.14
31	AC1	1.00	0	36.7	49.3	178	8.3	7.2	37	0.09
32	AC1	0.01	0.05	35.1	50.6	179	9.1	7.6	34	0.19
33	BE2	0.01	0	37.1	48.6	176	7.8	7.3	34	0.15
34	AE3	0.01	0	37.0	48.7	176	7.7	7.2	34	0.14
比較例										
13	X1	0.01	0	38.3	47.3	172	7.5	6.9	35	1.75
14	X1	0.01	0.05	36.6	48.5	176	8.4	7.2	34	3.10
15	X1	1.00	0	38.2	47.4	172	7.6	6.9	37	1.61
16	X1	1.00	0.05	36.3	48.6	176	8.4	7.2	37	2.97
17	X2	0.01	0	38.3	47.3	172	7.5	7.0	34	1.72
18	X3	0.01	0	38.4	47.3	172	7.6	6.9	34	1.77
19	X4	0.01	0	38.3	47.4	172	7.6	6.9	35	1.74
20	X5	0.01	0	38.3	47.3	173	7.5	7.0	35	1.75
21	E5	0.01	0	38.4	47.4	172	7.6	6.9	35	1.73
22	X6	0.01	0	38.5	47.4	172	7.5	6.9	35	1.74
23	ブランク	0	0	38.6	47.1	172	7.4	6.5	33	2.54
24	ブランク	0	0.05	36.5	48.4	176	8.4	7.1	33	3.92

* チップ絶乾重量に対する重量%

** チップ絶乾重量に対する重量% (9, 10-ジヒドロキシアントラセン使用)

【0064】

<実施例 35～51、比較例 25～36>

亜麻 20 g を 200 mL のオートクレーブに詰め、これに、 Na_2SO_3 17% と NaOH 3.5% を含む蒸解液を加えた後、本発明の蒸解助剤 (A1, B2, B6, B7, C1, C2, D1, AC1, BE2 および AE3)、比較の蒸解助剤 (X1～7) または / および 9, 10-アントキノンを、下記の表 3 に示す添加量で添加して、170℃ で 4.5 時間蒸解を行った。評価結果を表 3 に示す。

【0065】

【表 3】

試験 No	蒸解助剤		キノ ン 添 加 量 * *	蒸解後 カハ [°] -価	蒸解 収率 %	比引裂 強度	裂断長 k m	泡立ち m m	スケール 付着量 m g
	助剤の 化合物	添加量 *							
実施例									
35	A1	0.01	0	10.4	57.6	171	7.6	20	0.12
36	A1	0.001	0	10.6	57.4	170	7.6	19	0.14
37	A1	0.01	0.05	8.1	59.7	187	8.9	19	0.21
38	A1	1.00	0	9.6	58.3	173	8.0	22	0.07
39	A1	1.00	0.05	8.1	59.8	186	8.8	22	0.18
40	B2	0.01	0	10.2	57.9	172	7.8	20	0.11
41	B6	0.01	0	10.3	57.8	171	7.8	19	0.11
42	B7	0.01	0	10.0	58.2	175	8.1	20	0.12
43	C1	1.00	0	9.6	58.5	180	8.1	32	0.06
44	C1	0.01	0	10.3	57.7	172	7.9	19	0.13
45	C2	0.01	0	10.3	57.7	171	7.8	20	0.12
46	D1	0.01	0	10.4	57.8	171	7.8	20	0.12
47	AC1	0.01	0	9.9	58.1	176	7.8	19	0.12
48	AC1	1.00	0	9.5	58.6	180	8.2	22	0.08
49	AC1	0.01	0.05	8.1	59.8	187	8.8	20	0.20
50	BE2	0.01	0	10.0	58.2	176	7.9	20	0.12
51	AE3	0.01	0	9.9	58.1	176	7.9	20	0.13
比較例									
25	X1	0.01	0	11.2	57.0	168	7.2	19	1.41
26	X1	0.01	0.05	8.7	58.3	174	8.5	20	2.67
27	X1	1.00	0	11.0	57.2	168	7.1	22	1.16
28	X1	1.00	0.05	8.6	58.4	175	8.6	22	2.43
29	X2	0.01	0	11.1	57.0	166	7.2	19	1.37
30	X3	0.01	0	11.2	57.0	167	7.1	19	1.45
31	X4	0.01	0	11.2	57.1	166	7.1	20	1.44
32	X5	0.01	0	11.2	57.0	167	7.2	19	1.47
33	E5	0.01	0	11.2	57.0	166	7.1	21	1.45
34	X6	0.01	0	11.1	57.0	165	7.1	20	1.46
35	ブランク	0	0	11.5	56.7	165	6.8	18	1.85
36	ブランク	0	0.05	8.8	58.2	173	8.4	18	3.13

* チップ絶乾重量に対する重量%

** チップ絶乾重量に対する重量% (9, 10-アントラキノン使用)

【0066】

<実施例 52~59、比較例 37~44>

針葉樹チップ 30 g を 200 mL オートクレーブに詰め、これに、試薬 NaO

H および Na₂S から調製した活性アルカリ 15% で且つ硫化度 30% のクラフ

ト蒸解液を液比5で加えた後、本発明の蒸解助剤（A1、AC1）、比較の蒸解助剤（X1）、1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセンまたは／および粉末イオウを苛性ソーダ溶液に溶解して調製したポリサルファイドを、下記の表4に示す添加量で添加して、160℃で2時間蒸解を行った。評価結果を表4に示す。

【0067】

【表4】

試験 No	蒸解助剤		キノ ン 添加量 **	ポリサル ファ イド添加 量 ***	蒸解後 残率 %	蒸解 収率 %	比引裂 強度	裂断長 km	泡立ち mm	スカー 付着量 mg
	助剤の 化合物	添加量 *								
実施例										
52	A1	0.01	0	0	33.3	49.1	176	7.9	35	0.16
53	A1	0.01	0.05	0	31.4	51.0	180	9.3	36	0.27
54	A1	0.01	0.05	0.5	31.1	52.1	183	9.5	35	0.27
55	A1	0.01	0	0.5	32.8	50.8	179	9.2	35	0.15
56	AC1	0.01	0	0	32.8	49.6	178	8.1	35	0.14
57	AC1	0.01	0.05	0	30.7	51.5	183	9.5	35	0.26
58	AC1	0.01	0.05	0.5	30.5	52.8	185	9.8	34	0.27
59	AC1	0.01	0	0.5	32.2	51.3	182	9.4	35	0.14
比較例										
37	X1	0.01	0	0	34.4	48.1	174	7.6	35	1.72
38	X1	0.01	0.05	0	32.7	49.4	177	8.6	35	3.13
39	X1	0.01	0.05	0.5	32.3	50.2	179	8.8	36	3.15
40	X1	0.01	0	0.5	33.9	49.2	178	8.6	35	1.71
41	ブランク	0	0	0	34.5	48.1	174	7.6	34	2.56
42	ブランク	0	0.05	0	32.8	49.3	177	8.6	35	3.82
43	ブランク	0	0.05	0.5	32.4	50.1	179	8.7	35	3.91
44	ブランク	0	0	0.5	34.0	49.0	177	8.6	35	2.61

* チップ絶乾重量に対する重量%

** チップ絶乾重量に対する重量%（1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセン使用）

*** チップ絶乾重量に対する重量%（元素イオウとして）

【0068】

<実施例60～67、比較例45～58>

広葉樹チップ30gを200mLオートクレーブに詰め、これに、試薬NaOHおよびNa₂Sから調製したクラフト蒸解液を液比4で加えた後、本発明の蒸解助剤（A1）、比較の蒸解助剤（X1）、1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセンまたは／および粉末イオウを苛性ソーダ溶液に溶解して調

製したポリサルファイドを、表 5 に示す添加量で添加して、蒸解を行った。評価結果を表 5 に示す。

ただし、本実施例及び比較例（比較例 52 を除く。）においては、比較例 52 の銅価 22.3（蒸解条件；蒸解助剤無添加、活性アルカリ：15%、硫化度：30%、蒸解温度：160℃、蒸解時間：2 時間で蒸解したときの蒸解後の銅価）と銅価が同じになるように、試験の蒸解条件（活性アルカリ、硫化度、蒸解温度、蒸解時間）を調整した。これらの蒸解条件を表 5 に示す。

【0069】

【表 5】

試験 No	蒸解助剤		キノ ン 添加量 ***	ポリブ チン 添加 量 ***	活性ア リ カ リ (%)	硫化度 (%)	蒸解温度 (℃)	蒸解時間 (時間)	蒸解 収率 %	比引裂 強度	裂断長 km	比破裂 強度	泡立ち mm	スカー 付着量 mg	蒸解蒸気 使用量 ***
	助剤の 化合物	添加量 *													
実施例															
60	A1	0.01	0	0	15	27	160	2	46.2	105	5.3	3.6	26	0.10	100
61	A1	0.01	0	0	13.4	30	160	2	46.2	105	5.4	3.6	26	0.11	100
62	A1	0.01	0.05	0	15	14.7	160	2	46.3	106	5.3	3.7	26	0.21	100
63	A1	0.01	0.05	0	15	30	160	1.5	46.4	105	5.4	3.7	26	0.20	75
64	A1	0.01	0.05	0.5	11.1	30	160	1.5	46.5	106	5.5	3.8	25	0.22	75
65	A1	0.01	0.05	0.5	15	14.7	135	2	46.5	107	5.5	3.9	26	0.21	84
66	A1	0.01	0	0.5	15	30	138	2	46.3	105	5.3	3.8	25	0.11	86
67	A1	0.01	0	0.5	11.1	30	160	2	46.3	105	5.3	3.7	25	0.12	100
比較例															
45	X1	0.01	0	0	15	29.5	160	2	46.0	104	5.2	3.5	26	1.33	100
46	X1	0.01	0.05	0	15	18	160	2	46.1	105	5.3	3.6	25	2.83	100
47	X1	0.01	0.05	0	15	30	160	1.8	46.1	105	5.2	3.6	26	2.76	91
48	X1	0.01	0.05	0.5	12.6	30	160	1.8	46.2	105	5.3	3.7	26	2.85	90
49	X1	0.01	0.05	0.5	15	18	153	2	46.3	106	5.3	3.7	25	2.81	94
50	X1	0.01	0	0.5	15	30	156	2	46.1	104	5.3	3.6	25	1.28	96
51	X1	0.01	0	0.5	14.1	30	160	2	46.1	104	5.2	3.6	25	1.28	100
52	ア ラ ク	0	0	0	15	30	160	2	46.0	103	5.2	3.5	25	1.96	100
53	ア ラ ク	0	0.05	0	15	18	160	2	46.1	104	5.2	3.6	25	3.31	100
54	ア ラ ク	0	0.05	0	15	30	160	1.8	46.1	104	5.2	3.6	26	3.37	91
55	ア ラ ク	0	0.05	0.5	12.8	30	160	1.8	46.2	104	5.3	3.6	26	3.39	91
56	ア ラ ク	0	0.05	0.5	15	18	155	2	46.2	105	5.3	3.6	25	3.38	96
57	ア ラ ク	0	0	0.5	15	30	157	2	46.1	104	5.2	3.6	25	2.09	97
58	ア ラ ク	0	0	0.5	14.3	30	160	2	46.1	103	5.2	3.6	26	2.02	100

※実施例 61～68、比較例 45～58 の蒸解後パルプのカッパー価はすべて 22.3

チップ絶乾重量に対する重量%

チップ絶乾重量に対する重量%

チップ絶乾重量に対する重量% (元素イオンとして)

※蒸解助剤無添加時 (比較例 52) を 100 とした場合の指数で表示した。

(1, 4-ジヒドロ-9, 10-ジヒドロキシアントラセン使用)

【0070】

【発明の効果】

本発明の蒸解助剤は、リグノセルロース物質のアルカリ蒸解または亜硫酸塩蒸解に使用することにより、以下のような効果を奏する。

- (1) 蒸解速度、パルプ収率およびパルプ強度を向上できる。
- (2) キノン系蒸解助剤による蒸解促進効果をさらに高めることができる。
- (3) 操業効率やメンテナンスに悪影響を及ぼす蒸解装置内のスケールの付着を抑制できる。

以上のような効果を奏することから、本発明の蒸解助剤は、パルプ製造において重要な原木原単位やエネルギー原単位を低下させることができ、良質な製品を経済的に生産でき、極めて実用的に使用できる。さらに、本発明の蒸解助剤の使用により、泡立ちを抑制するための装置や消泡剤の添加等を不要とでき、上記従来の課題を極めて有効かつ経済的に解決できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

Kが4の場合の関係式(4)または(a)を満たす範囲を示すグラフである。

【図2】

Kが12の場合の関係式(4)または(a)を満たす範囲を示すグラフである。

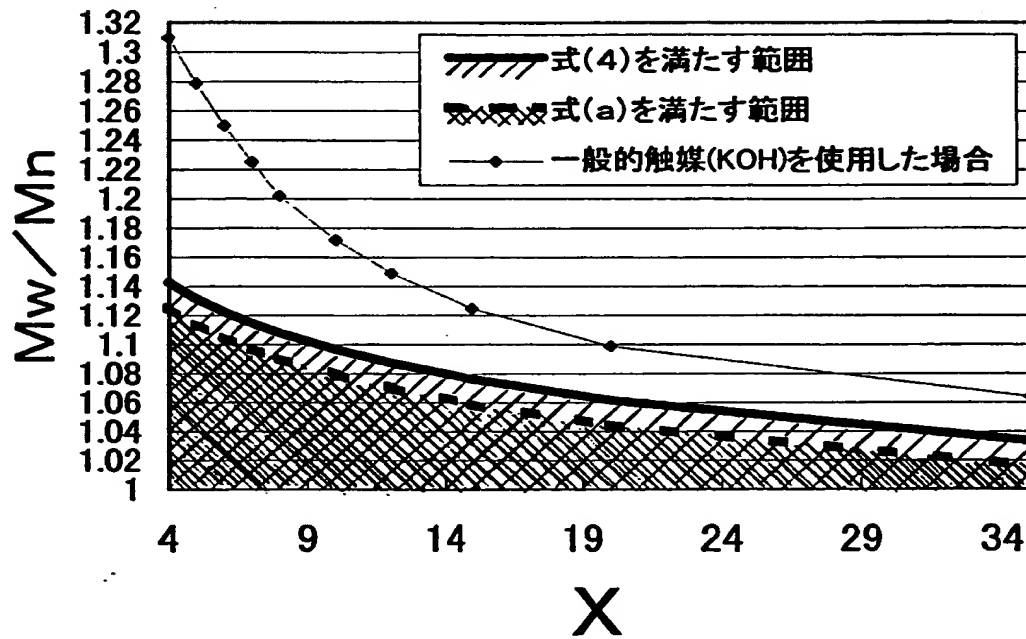
【図3】

Kが24の場合の関係式(4)または(a)を満たす範囲を示すグラフである。

【書類名】 図面

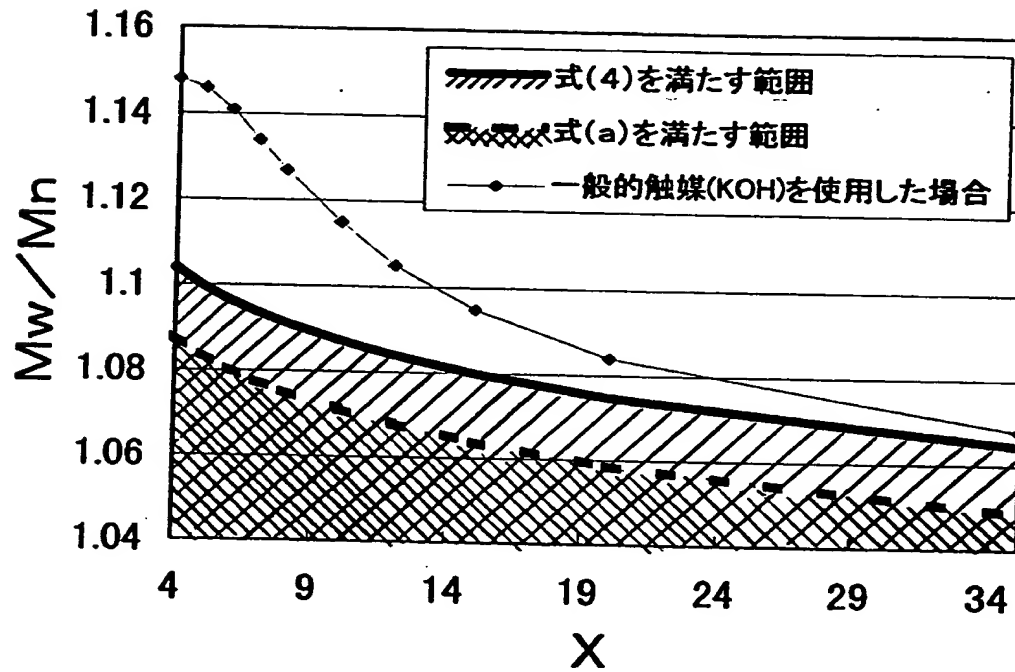
【図 1】

(K=4)



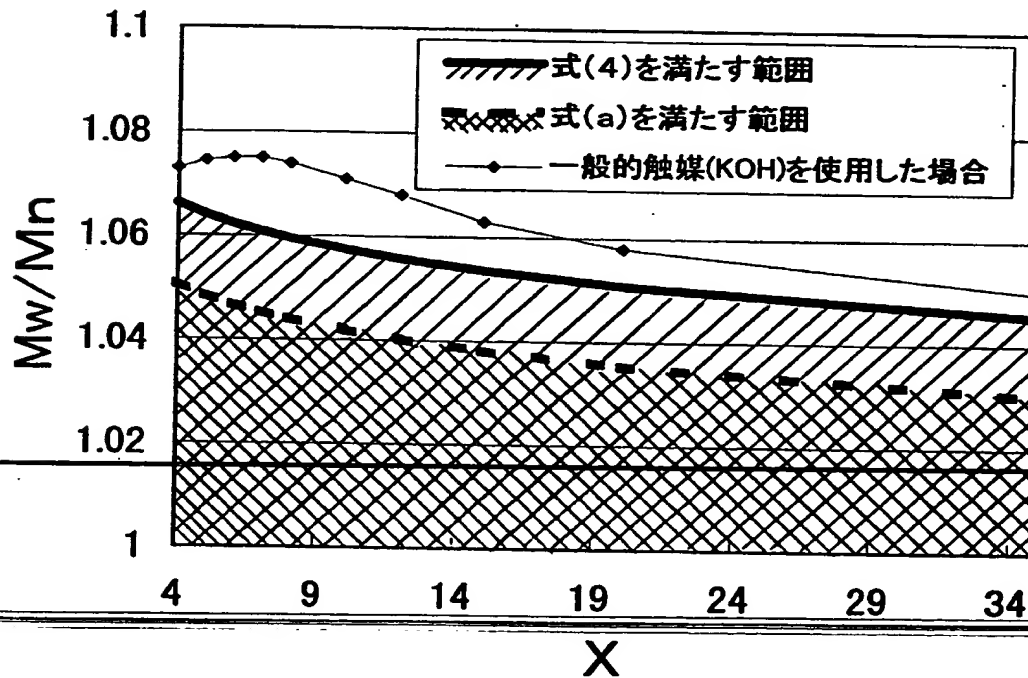
【図2】

(K=12)



【図3】

(K=24のとき)

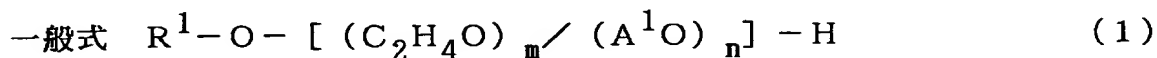


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リグノセルロース物質の蒸解工程において、パルプ収率、蒸解速度およびパルプ品質を向上する。

【解決手段】 下記一般式(1)で示されるノニオン性界面活性剤(A)を含有する。



ただし、 R^1 は炭素数4～24の分岐アルキル基； m は4～20の付加モル数； A^1 は炭素数3または4のアルキレン基； n は0または1～15の付加モル数を示す。[]内の付加形式はランダム状および／またはブロック状である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第180422号
受付番号	59900611258
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成11年 6月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 6月25日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000122298]

1. 変更年月日 1996年10月21日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都中央区銀座4丁目7番5号

氏 名 王子製紙株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002288]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日
[変更理由] 新規登録
住 所 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
氏 名 三洋化成工業株式会社

